Äußere lichtelektrische Wirkung an Halbleitern

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexanders-Universität
Erlangen

vorgelegt von

Rudolf Fleischmann
aus Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juli 1929

1 9 3 0

Johann Ambrosius Barth in Leipzig

30:178

Referent: Universitätsprofessor Dr. B. Gudden
Dekan: Universitätsprofessor Dr. R. Reiger

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderdruck aus „Annalen der Physik“
5. Folge, Band 5, Heft 1. 1930
Erschien als zweite Abhandlung in der Reihe:
„Elektrisches und optisches Verhalten von Halbleitern“

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 23

An Sulfid und Halogeniden des Silbers, den Oxyden des Kupfers, sowie an Fuchsin und Cyanin wird die äußere lichtelektrische Wirkung untersucht. Es soll dabei ermittelt werden, ob die lichtelektrischen Eigenschaften je nach Art der Elektrizitätsleitung verschieden sind. Die Versuche ergaben übereinstimmendes Verhalten von Elektronen- und Ionenleitern.

Die Einzelergebnisse sind in der Zusammenfassung am Schluß aufgeführt.

Inhalt: § 1. Die Fragestellung. — § 2. Die Versuchsanordnung für die Messung der Höchstenergie. — § 3. Das Meßverfahren für die Höchstenergie. — § 4. Die Meßergebnisse für die Höchstenergien. — § 5. Die Versuchsanordnung für die spektrale Verteilung der absoluten Ausbeute. — § 6. Die Meßergebnisse für die spektrale Verteilung der Ausbeute. — § 7. Schlußfolgerungen. — Zusammenfassung.

§ 1. Fragestellung

Während an Metallen die äußere lichtelektrische Wirkung in den letzten 20 Jahren eingehend untersucht wurde, liegen an Metallverbindungen, organischen Stoffen usw. keine entsprechend verwertbaren Messungen vor.[1]) Aus den ersten Jahren lichtelektrischer Forschung weiß man nur, daß auch von Nichtmetallen unter der Einwirkung ultravioletten Lichtes Elektronen[2]) ausgesandt werden. Da immer wieder die Meinung

1) Vgl. A. Becker im Handbuch der Experimentalphysik XXIII, 2; S. 1350; B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen. S. 110. Springer, Berlin.

2) R. Reiger, Ann. d. Phys. **17**. S. 947. 1905.

vertreten wird[1]), daß die durch das Licht aus Metallen ausgelösten Elektronen ungebundene metallische Leitungselektronen seien, erscheint es wichtig, einmal zu prüfen, ob sich Metalle lichtelektrisch anders verhalten als Halbleiter, zumal als solche mit Ionenleitung.

Die äußere lichtelektrische Wirkung an Metallen ist im wesentlichen gekennzeichnet durch die lineare Beziehung zwischen Energie der ausgelösten Elektronen und Frequenz des auffallenden Lichtes, eine langwellige Grenze und eine Ausbeute, die von da aus mit zunehmender Frequenz schwach beschleunigt ansteigt und im Spekträlgebiet um 220 mμ, über das die früheren Messungen im allgemeinen nicht hinausgehen, größenordnungsmäßig $10^{-4}\frac{\text{coul}}{\text{kal}}$ beträgt.

Die Aufgabe besteht also in der Feststellung, ob gleiche Gesetzmäßigkeiten auch außerhalb der reinen Metalle bzw. Elektronenleiter gelten. Wenn es der Fall ist, so kann *kein* Rückschluß von den lichtelektrischen Beobachtungen auf die Natur der Leitfähigkeit und umgekehrt gezogen werden.

Da es sich um ein noch wenig durchforschtes Gebiet handelt, in dem ein Überblick zu gewinnen ist, konnte zunächst auf wirkliche Entgasung der Oberfläche, unbedingte Reinheit der Stoffe oder weitgetriebene absolute Genauigkeit und dergl. verzichtet werden. Auch bei den Metallen sind die obengenannten kennzeichnenden lichtelektrischen Eigenschaften von der Oberflächenbeschaffenheit unabhängig.

Der naheliegende Gedanke Isolatoren zu untersuchen in der Erwartung hier, wie bei der inneren lichtelektrischen Wirkung besonders einfache Verhältnisse vorzufinden, scheidet aus, da durch die Abspaltung von Elektronen derartige Oberflächenladungen entstehen, daß der weitere Elektronenaustritt gehemmt wird. Die in früheren Jahrzehnten versuchten Maßnahmen: Anfeuchtung der Oberfläche, Beschießung mit Kathodenstrahlen oder Zutretenlassen ionisierter Luft kommen nach unserer heutigen Einsicht nicht mehr in Frage, da sie die Oberflächen völlig ändern; langem Abwarten und Anwendung sehr schwachen Lichtes stehen zum mindesten sehr große meßtech-

1) L. Nordheim, Phys. Ztschr. **30.** S. 177. 1929; G. Wentzel, Probleme der modernen Physik (Sommerfeld-Festschrift) S. 79; Lukirsky u. Prileżaev, Ztschr. f. Phys. **49.** S. 239. 1928.

nische Schwierigkeiten entgegen; der Schwebekondensator kommt für unsere Fragestellung nicht in Betracht.

Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen scheint es richtig, die aufgeworfene Frage durch Messungen an Stoffen zu klären, deren Leitfähigkeit (elektrolytisch oder elektronisch) noch einen für lichtelektrische Beobachtungen gut ausreichenden Wert besitzt.

Ausgewählt wurden solche Stoffe, deren Leitungsart näher bekannt ist, oder deren Untersuchung wegen älterer Beobachtungen wünschenswert erschien. Zunächst wurden untersucht die Schwefel- und Jodverbindung des Silbers, deren Leitungsart Tubandt[1]) weitgehend aufgeklärt hat.

Nach seinen Beobachtungen ist AgJ bei allen Temperaturen ein *reiner Ionenleiter*. Für Ag_2S glaubt Tubandt oberhalb des bei 179° liegenden Umwandlungspunktes mindestens zu 99,9 Proz. Ionenleitung bewiesen zu haben; unterhalb dagegen ist es nach seinen Messungen ein *gemischter Leiter* mit zunächst $^4/_5$ elektrolytischem Anteil; mit sinkender Temperatur tritt die Elektronenleitung weiter zurück und beträgt bei Zimmertemperatur weniger als 5 Proz. An Ag_2S wurden daher lichtelektrische Messungen bei verschiedenen Temperaturen angestellt.

Weiter wurden untersucht CuO und Cu_2O als Beispiele für Stoffe mit wahrscheinlich rein *elektronischer Leitung* jedoch geringer und unter sich sehr verschiedener Konzentration der Leitungselektronen, über die hier auch andere Untersuchungen im Gange sind, ferner die Ag-Halogenide AgCl und AgBr als weitere unbestrittene Ionenleiter, schließlich Fuchsin und Cyanin als Proben *organischer* Substanzen, weil an ihnen früher mehrfach Messungen ausgeführt worden waren.

Alle diese Stoffe haben eine für lichtelektrische Messungen gut ausreichende Leitfähigkeit.

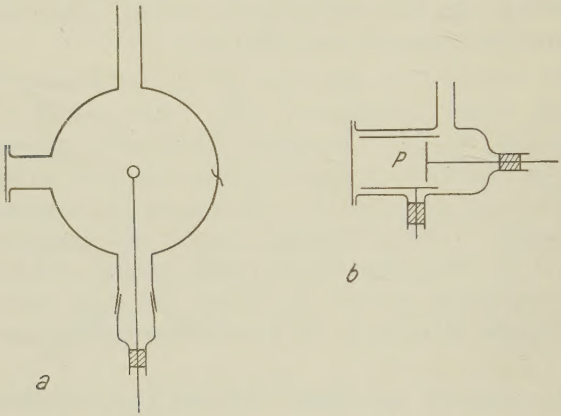
Während die spektrale Verteilung der Ausbeute im absoluten Maß bei allen genannten Stoffen bestimmt wurde, teils auf absorbierte, teils auf auffallende Energie bezogen, wurden Höchstenergien aus unten angegebenen Gründen vorerst nur an AgJ und Ag_2S gemessen.

---

1) C. Tubandt, Ztschr. f. anorg. Chem. **117.** S. 1 u. 48, 1921; und besonders **160.** S. 222. 1927.

§ 2. **Die Versuchsanordnung für die Messung der Höchstenergie**

Das *Versuchsgefäß* (Fig. 1a) bestand bei den Messungen der *Höchstenergie* aus einer innen versilberten Glaskugel von rund 12 cm Durchmesser mit eingeschmolzener Kontaktdurchführung; sie besaß drei Ansätze, einen mit aufgekittetem Quarzfenster, einen mit auswechselbarem Schliff zur Einführung einer zentralen Elektrode und einen dritten Ansatz zur Pumpe. Als zentrale Elektrode diente eine Silberkugel von 1 cm Durchmesser, die an einem Silberdraht mit Bernstein isoliert durch



a) Versuchsgefäß für die Messungen der Höchstenergie
b) Versuchsgefäß für die meisten Bestimmungen der spektralen Verteilung der Ausbeute

Fig. 1

den Schliff eingeführt war. So entstand ein gut radiales Feld, wie es für Messungen von Höchstgeschwindigkeiten unerläßlich ist.[1])

Mehrere Stunden vor Beginn der Messungen wurde das Versuchsgefäß mit einer zweistufigen Volmerschen Quarzpumpe auf $< 10^{-5}$ mm Hg ausgepumpt. Die zwischengeschaltete Ausfriertasche war meist mit fester Kohlensäure, manchmal auch mit flüssiger Luft gekühlt. Vollständiges Ausheizen war mit Rücksicht auf die Kittstellen nicht möglich. Zur Kittung oder Schliffdichtung wurde Siegellack verwendet; Fettdichtung

1) P. Lukirsky u. S. Prileżaev, Ztschr. f. Phys. **49**. S. 239. 1928.

wurde vermieden. Der Hochvakuumteil konnte durch einen Hg-Verschluß abgesperrt werden.

Das Versuchsgefäß war durch einen dem Gefäß angepaßten elektrischen Ofen heizbar, die Kittstellen waren dabei mit Wasser gekühlt. Zur Temperaturmessung diente ein Thermoelement zwischen Kugel und Ofen, das unter den gleichen Bedingungen, unter denen es bei der Messung verwendet wurde, mit einem am Ort der zentralen Elektrode befindlichen Hg-Thermometer verglichen war.

Herstellung der Schichten: Je nach Bedarf wurde die Oberfläche der zentralen Elektrode oder der Innenversilberung durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff bei erhöhter Temperatur oder von Joddampf in Ag_2S bzw. AgJ überführt.

Die optische Einrichtung: Als Lichtquelle, vor allem für das Gebiet von 241—185 mμ, diente eine Luftfunkenstrecke zwischen Ag, Zn, Cd, Al und Mg-Elektroden, die mit Parallelkondensatoren von etwa 0,01 μF über einen Transformator mit 50-periodigem Wechselstrom betrieben wurde. Gelegentlich konnte eine Quecksilberlampe verwendet werden. Das Licht wurde durch einen Doppelmonochromator mit Quarzoptik zerlegt.

Als *elektrisches Meßinstrument* wurde ein Einfadenelektrometer (Empfindlichkeit 1 Volt = 20—100 Skt.) verwendet, mit dessen Hilfe die Aufladung des Versuchsgefäßes mit oder ohne Parallelschalten eines Kondensators gemessen wurde.

Schutz gegen elektrische Schwingungen: Bestimmungen der Höchstenergie mit Funkenlicht sind bekanntlich der Gefahr großer Störungen durch Schwingungspotentiale ausgesetzt.[1]) Funkenstrecke und Transformator waren daher in einem allseitig geschlossenen Blechgehäuse untergebracht. Auch diese Abschirmung genügt noch nicht, wenn, wie in unserem Fall, mit Stromzuleitung von außen gearbeitet werden muß; deshalb stand das Versuchsgefäß samt Ofen und Elektrometer nochmal in einem geschlossenen, außen geerdeten Blechkasten. Daß nunmehr Störungen durch Funkenpotentiale bis auf 0,02 Volt vermieden waren, zeigt Tab. 1, die mit Funken- und Bogenlinien aufgenommene Werte der Höchstaufladung enthält. In graphischer Darstellung ergibt sich eine glatte Kurve (Fig. 5)

1) R. Pohl u. P. Pringsheim, Verhandl. d. D. Phys. Ges. **14**. S. 974. 1912.

Tabelle 1 (dazu Figg. 3 u. 5)
Höchstaufladung von Silber gegen Silber als Auffänger.

λ	V_h	$V_{ber.}$	$V_{ber.} - V_h = \Delta V$ („indirekt")	ΔV (direkt mit Funkenlicht)
254 *B*	0,27	0,27		
250 *F*	0,36	0,35		
231 *F*	0,74	0,76	0,02	0,01—0,02
230 *B*	0,72	0,77	0,05	
214 *F*	1,12	1,19	0,07	0,05—0,08
210 *F*	1,24	1,31	0,07	
203 *F*	1,40	1,51	0,11	0,08—0,13
197 *B*	1,52	1,68	0,16	
193 *F*	1,62	1,81	0,19	0,18—0,23
185 *B*	1,76	2,03	0,27	
185/6 *F*	1,80	2,09	0,29	

Die Werte für ΔV sind in Fig. 3 aufgetragen. Mit *B* und *F* sind die Linien des Hg-Bogens von den Funkenlinien unterschieden. V_h sind die abgelesenen Höchstaufladungen, $V_{ber.}$ die nach der Gl. $e V = h \nu - p$ berechneten. (Näheres über die Rückstromkorrektur ΔV in § 3.)

§ 3. Meßverfahren für die Höchstenergien

Die *Messung der Höchstenergien* geschah nach dem Gegenfeldverfahren in der von Lukirsky[1]) angegebenen verbesserten Form. Der wesentliche Fortschritt bei Lukirsky besteht in der Berücksichtigung des Rückstroms. Dieser entsteht durch die Aussendung von Elektronen am Auffänger und ist durch die unvermeidbare Lichtreflexion am bestrahlten Körper und die Zerstreuung von Licht (z. B. am Quarzfenster) verursacht.

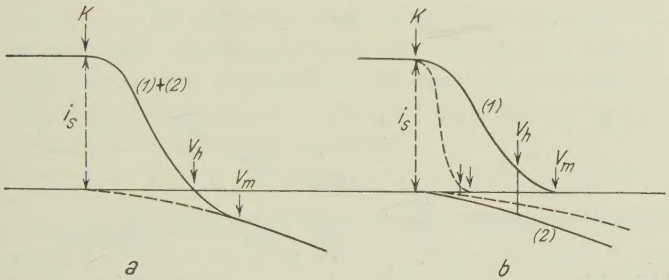
Der Rückstrom ist in *den* Spektralgebieten besonders stark, in denen der vom Quarzfenster auf den Auffänger gestreute Lichtanteil groß ist (etwa für $\lambda < 250$ mμ) oder der Auffänger eine große Ausbeute besitzt (ebenfalls bei kurzen Wellenlängen; bei Alkalimetall auch im selektiven Gebiet); bei Messungen in Spektralgebieten mit geringer lichtelektrischer Ausbeute des Auffängers ist er ohne wesentliche Bedeutung. Bei den hier vornehmlich in Frage kommenden Wellenlängen unterhalb 240 mμ kann seine Nichtberücksichtigung die Messung der Höchstenergie erheblich verfälschen; die Höchstenergien werden dann immer zu klein gefunden, ebenso der Wert für die Plancksche Konstante. Aus Messungen von Chien Cha[2]) z. B., der an Pt

1) Lukirsky u. Priležaev, Ztschr. f. Phys. **49**. S. 236. 1928.
2) Chien Cha, Phil. Mag. (6) **49**. S. 262. 1925.

bei den Wellenlängen 253,7; 215,0; 184,9 mμ die Höchstenergien bestimmte, ergeben sich für die Plancksche Konstante die Werte 6,80 oder $6{,}03 \cdot 10^{-27}$ Ergsec, je nachdem man die ersten beiden oder die letzten beiden Wellenlängen benützt, also der kleinere Wert für die kürzeren Wellenlängen; für den ersten und letzten erhält man $6{,}41 \cdot 10^{-27}$.

Die beiden Skizzen in Fig. 2 geben einen Überblick.

Die erste zeigt eine beobachtete Kurve, die zweite die Zerlegung in wahren Strom (1) und Rückstrom (2). V_h ist das



Verlauf des lichtelektrischen Stromes zwischen bestrahlter Kugel und Auffangekugel (Versuchsgefäß Fig. 1a)

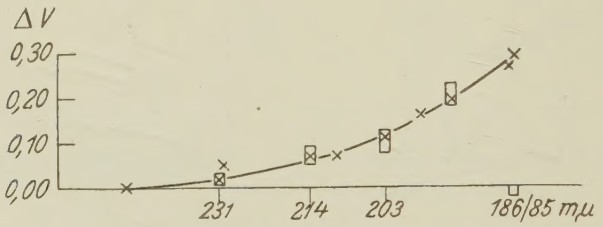
a) Beobachtbarer Verlauf; Summe aus wahrem Strom und Rückstrom
b) Wahrer Strom i_w (1) und Rückstrom i_R (2) getrennt; die punktierten Kurven gelten für eine größere Wellenlänge
V_h beobachtetes Haltepotential, V_m wahre Höchstenergie
Abszisse = Spannung, Ordinate = Strom, i_s = Sättigungsstrom

Fig. 2

Haltepotential, bei dem Gleichgewicht zwischen beiden Stromanteilen besteht, V_m ist das gesuchte Höchstpotential. Die Korrekturgröße $V_m - V_h$ soll mit ΔV bezeichnet werden. Die beiden Kurvenpaare auf Fig. 2b gelten für verschiedene Wellenlängen. Bei kürzerer Wellenlänge unterscheidet sich V_h und V_m bei gleichem Rückstrom stärker. Der Rückstrom hängt unter anderem vom Verhältnis der Ausbeuten des Senders und Auffängers und von dem Betrag des Streulichtes ab, der mit abnehmender Wellenlänge zunimmt. Bei K (dem Punkt des Absinkens der Stromkurve vom Sättigungswert) ist das wahre Feld Null. Der Abszissenabstand des Punktes K von 0 Volt (nicht eingetragen) ist der Kontaktpotentialdifferenz gleich.

Um einen Anhalt über Größe und Wellenabhängigkeit des Rückstromeinflusses ΔV zu geben, enthält Tab. 1 und Fig. 3 eigene Bestimmungen an Silber (massives Metall) mit Silber (Glasversilberung) als Auffänger.[1]) Die Größe des Betrages mag überraschen, ist aber mehrfach bestätigt.

Die gesuchte, wahre Höchstenergie wird erst erhalten, wenn das Höchstpotential von K aus gezählt wird, also wenn zu der gemessenen Höchstaufladung der Kontaktpotentialunterschied, der zwischen bestrahltem Körper und Auffänger besteht, hinzugezählt wird. Diesen genau zu bestimmen macht Schwierigkeit,



Abhängigkeit der wegen des Rückstroms an der Höchstaufladung anzubringenden Korrektur ΔV von der Wellenlänge

Mit Kreuzen sind die indirekt erhaltenen Werte eingetragen, mit Rechtecken die direkt gefundenen (Unsicherheitsbereich)

Fig. 3

denn der „Knick" bei K (Fig. 2a und b) ist nicht sehr deutlich ausgeprägt. Es ist zwar auch möglich den *Rückstrom* bis zum Punkt unter K, wo er Null werden muß, zu verfolgen (dazu läßt man das Licht durch Verstellen der letzten Linse an der inneren Kugel vorbei auf den Auffänger fallen), es ergab sich aber wegen später zu besprechender Störungen (vgl. Ende von § 3) keine höhere Genauigkeit.

---

1) Die direkten Bestimmungen sind wegen der Schwankungen des Funkenlichts ziemlich ungenau. Daß lichtelektrische Höchstgeschwindigkeitsmessungen bei Berücksichtigung der Rückstromkorrektur den richtigen Wert für h liefern, ist durch die Messungen von Lukirsky und Prileżaev sichergestellt. Man kann daher den Unterschied der gemessenen unkorrigierten Höchstenergien der Tab. 1 von den nach dem Gesetz $e\,V = h(\nu - \nu_0)$ berechneten, als Rückstromkorrektur ΔV ansehen; so sind die mit Bogenlinien gewonnenen („indirekten") Werte von ΔV entstanden.

Näheres über die Rückstromkorrektur: Die Bestimmung von V_m geschieht nach Lukirsky und Prileżaev folgendermaßen: Der graphisch bis unter K (vgl. Fig. 2) extrapolierte Rückstrom wird zum beobachteten Wert von i jeweils hinzugezählt; man erhält dadurch den wahren Strom i_w.

Nach den Messungen der beiden Verff. wird der Verlauf des wahren Stromes in guter Näherung durch eine Parabel dargestellt[1]), die beim gesuchten V_m die Abszisse berührt. Um den *Berührpunkt* genauer zu finden, wird statt i_w die Quadratwurzel daraus aufgetragen; die Kurve verwandelt sich dadurch in eine Gerade, die an der gleichen Stelle einen Schnittpunkt besitzt.

Wegen der Umständlichkeit des Verfahrens besteht der Wunsch nach einer abgekürzten Bestimmung von ΔV.

Für den wahren Strom i_w und für den Rückstrom i_R kann man folgende Gleichungen ansetzen:

$$i_w = a\,(V_m - V)^2 \text{ und } i_R = c\,(V - V'),$$

wo c die mittlere Steigung[2]) von i_R mit V zwischen V_m und V_h bedeutet, d. h. die Steigung einer zwischen V_m und V_h mit i_R praktisch übereinstimmenden Geraden, deren Schnittpunkt mit der Abszisse V' genannt wird.

Die beiden Anteile i_w und i_R können in willkürlichen, aber übereinstimmenden Einheiten ausgedrückt werden. Meine Messungen sind mit Hilfe eines Chronographen (Morseschreibers) je an einer einzigen Aufladung und Entladung (Rückstrom!) durchgeführt. Der Strom wird in diesem Fall durch graphisches Differenzieren gefunden. Der Rückstrom muß besonders bei kurzen Wellenlängen bis in die nächste Nähe von V_m aufgenommen werden. Bei genügender Meßgenauigkeit könnte man sich sogar auf die Bestimmung des Rückstromverlaufes beschränken und V_m aus dessen Knick finden.

Die Konstante a muß zunächst einer näheren Betrachtung unterzogen werden. Sie ist abhängig von der Größe des Sätti-

---

1) Aus den jüngst von H. Teichmann veröffentlichten Versuchen (Ann. d. Phys. [5] **1**. S. 1069. 1929) läßt sich eine Bestätigung dafür ableiten. Besonders die in seinen Tabellen 2 und 4 stehenden Werte liefern nach Abzug des aus den Angaben des Verf.s zu entnehmenden Rückstroms für $\sqrt{i_w}$ als Funktion von V recht genaue Gerade.

2) i_R steigt nach meinen Messungen beschleunigt, nach Lukirsky und Prileżaev verzögert. In jedem Fall ersetzt man die Kurve durch eine in der Nähe von V_h und V_m übereinstimmende Gerade.

gungsstromes und von der Wellenlänge. Bei kürzeren Wellen (bei größerem V_m) wird die Kurve in die Breite gezogen, a also kleiner. Wir wollen die genaue Abhängigkeit aufsuchen.

a_0 sei der einem Sättigungsstrom $i_s = 1$ und $V_m = 1$ entsprechende Wert von a. Zunächst werde nur V_m verändert.

Der Strom $i(V)$ ist das Integral der Geschwindigkeitsverteilung. Diese ist (z. B. nach Lukirsky[1]) in der Nähe von V_m mit guter Genauigkeit eine lineare Funktion von $V_m - V$; sie ist merklich wellenlängen*un*abhängig, wenn die Spannungswerte in Bruchteilen von V_m gemessen werden; daher muß auch der Stromverlauf in Abhängigkeit von V/V_m wellenlängenunabhängig sein. In veränderter Form lautet die obige Gleichung

$$i_w = a \cdot V_m^2 \left[\frac{V}{V_m}\right]^2$$

Hier ist also $a \cdot V_m^2$ eine Konstante[2]), die für $V_m = 1$ den Wert a_0 besitzt; daher gilt $a = \frac{a_0}{V_m^2}$. Änderungen des Sättigungsstromes vergrößern oder verkleinern den Stromverlauf und damit auch a proportional. a ergibt sich somit aus $a = \frac{a_0 \cdot i_s}{V_m^2}$.

Der direkten Messung zugänglich ist das Haltepotential V_h, das dem Gleichgewicht von i_w und i_R entspricht. Es gilt dort

$$a[(V_h + \Delta V) - V_h]^2 = c(V_h - V'),$$

also

$$\Delta V = \sqrt{\frac{c}{a}(V_h - V')}.$$

Wir setzen für a den oben erhaltenen Wert ein und erhalten

$$\Delta V = V_m \cdot \sqrt{\frac{c(V_h - V')}{a_0 \cdot i_s}}$$

Sei $\sqrt{\frac{c(V_h - V')}{a_0 \cdot i_s}} = A$, dann gilt wegen $V_m = V_h + \Delta V$

$$V_m = V_h \cdot \left(\frac{1}{1 - A}\right).$$

Es muß also das Haltepotential V_h, der Verlauf des Rückstromes (c, V'), der Sättigungsstrom i_s bestimmt werden und a_0 bekannt sein. Für a_0 erhielt ich bei Silber Werte zwischen 1,0 und 1,5.

---

1) Lukirsky, Ztschr. f. Phys. **49**. S. 254. Figg. 11—13.
2) Hinsichtlich Wellenlänge und V_m.

Um einen Überblick über die Genauigkeit zu geben, sollen für die in Tab. 1 und Fig. 3 erwähnte Bestimmung bei $\lambda = 193\ \mathrm{m}\mu$ Einzelheiten angegeben werden. Es war $\frac{c}{i_s} = 0{,}011$; $V_h = 1{,}62$; $V' = 0{,}20$. Wird

$$a_0 = 1{,}00; \quad 1{,}25; \quad 1{,}50$$

gesetzt, so ist $A = 0{,}125; \quad 0{,}112; \quad 0{,}102$

$$\Delta V = 0{,}231; \quad 0{,}205; \quad 0{,}181$$

und $V_m = 1{,}85; \quad 1{,}825; \quad 1{,}80.$

Die beträchtliche Unsicherheit von a_0 läßt somit zwar bei ΔV noch einen Fehler von 12 Proz. zu, bei der gesuchten Höchstenergie aber nur noch einen solchen von 1,4 Proz.

Temperaturabhängigkeit der Höchstenergie: Falls am Umwandlungspunkt des Ag_2S eine Änderung der Austrittsarbeit eintritt, so könnte man zunächst bei temperaturabhängiger Messung einen Sprung in der Höchstaufladung vermuten. Diese Erwartung ist aber irrig, falls sich die Halbleiter wie Metalle verhalten. Das ergibt sich aus folgenden Überlegungen, die so ausführlich gegeben werden, weil sie trotz ihrer Einfachheit wegen des Vorzeichens immer wieder Schwierigkeiten verursachen.

Nach den Messungen von Millikan[1]) [bestätigt von Lukirsky[2])] ist der Kontaktpotentialunterschied, der zwischen zwei leitend verbundenen *Metallen* besteht, $K_{12} = \frac{h}{e}(\nu_{02} - \nu_{01})$ wo ν_{01} und ν_{02} die Grenzfrequenzen beider Metalle bedeuten. Die Substanz mit der größeren Grenz*wellenlänge* (1) ist positiver. K_{12} ist positiv, wenn Stoff 1 positiv gegen Stoff 2 ist. Das am Elektrometer abgelesene Höchstaufladungspotential V_m setzt sich zusammen aus dem wahren Höchstpotential $\bar{V}$ und dem Kontaktpotentialunterschied K_{12}. Es ist also

$$\bar{V} = V_m + K_{12}.$$

Wir betrachten die Höchstaufladungen an zwei verschiedenen Körpern gegen den gleichen Auffänger aus Stoff 4.

$$e(V_{m1} + K_{14}) = h\nu - h\nu_{01}$$
$$e(V_{m2} + K_{24}) = h\nu - h\nu_{02}$$

Durch Subtraktion $e(V_{m1} - V_{m2} + K_{14} - K_{24}) = h\nu_{02} - h\nu_{01}$

1) R. A. Millikan, Phys. Rev. (2) **18**. S. 236. 1921.
2) P. Lukirsky, Ztschr. f. Phys. **49**. S. 236. 1928.

Nun ist

$$K_{14} - K_{24} = K_{12}$$

und

$$\frac{h}{e}(\nu_{02} - \nu_{01}) = K_{12}.$$

Durch Einsetzen in die letzte Gleichung folgt $V_{m1} = V_{m2}$ oder in Worten: Die Höchstaufladung gegenüber demselben metallischen Auffänger ist für sämtliche Metalle gleich; die Änderungen der Elektronenenergien und die des Kontaktpotentials heben sich stets auf.[1])

Das gemessene Höchstpotential des *bestrahlten* Stoffes wird[2]) *nur* durch die langwellige Grenze des *Auffängers* bestimmt. Im Fall, daß als Auffänger zwei verschiedene Stoffe 3 und 4, als bestrahlte Substanz in beiden Fällen der gleiche Stoff 1 gewählt wird, gelten folgende Beziehungen, wo unter $V_{m1}^{(3)}$ und $V_{m1}^{(4)}$ die Höchstaufladungen von Stoff 1 verstanden werden, je nachdem Stoff 3 oder 4 als Auffänger gegenübersteht:

$$e\,(V_{m1}^{(3)} + K_{13}) = h\,\nu - h\,\nu_{01}$$

$$e\,(V_{m1}^{(4)} + K_{14}) = h\,\nu - h\,\nu_{01}$$

Durch Subtraktion $e\,(V_{m1}^{(3)} - V_{m1}^{(4)} + K_{13} - K_{14}) = 0$

oder $$V_{m1}^{(3)} - V_{m1}^{(4)} = K_{14} - K_{13}$$

und wegen $$K_{pq} = -K_{qp}$$

und obige schließlich

$$V_{m1}^{(3)} - V_{m1}^{(4)} = K_{34} = \frac{h}{e}(\nu_{04} - \nu_{03}).$$

In Worten: Die Höchstaufladung ist[2]) um so größer, je kleiner die Grenzfrequenz (oder je größer die Grenz*wellenlänge*) des *Auffängers* ist.

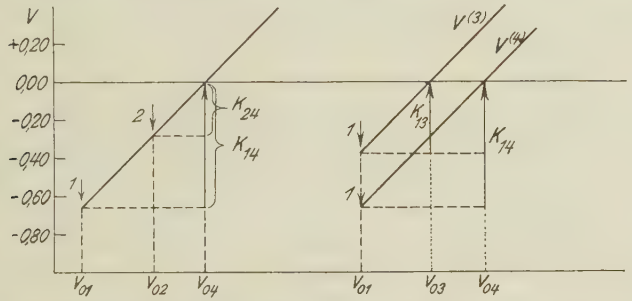
Die beiden Figg. 4a und b geben eine Übersicht. Die Ordinaten bedeuten die *am Elektrometer abgelesenen* Höchstaufladungen (Höchstenergien), also *nicht* die wahren durch Berücksichtigung des Kontaktpotentialunterschiedes verbesserten Werte. Im Fall der Figg. 4a u. b liegt λ_0 für die Auffänger durchweg weiter im kurzwelligen Gebiet als für die Sender.

---

1) Statt 1, 2 und 4 können natürlich allgemeine Zeichen p, q, r gesetzt werden.

2) Bei einer bestimmten Wellenlänge.

Wir sehen, daß eine Änderung der Austrittsarbeit, die mit Verschiebung der langwelligen Grenze und genau entsprechendem Kontaktpotentialsprung gleichbedeutend ist, also *nur dann* aus Aufladememessungen erhalten werden kann, wenn das *veränderliche* Material den *Auffänger* bildet, während für den *bestrahlten* Körper ein Metall mit *stetigem* Verhalten, etwa Ag zu nehmen ist. In diesem Fall bewegen sich die lichtelektrisch ausgelösten Elektronen (bei gleicher Wellenlänge) mit der gleichen Geschwindigkeit in einem durch die Umwandlung veränderten Feld. Selbstverständlich kann man eine derartige Änderung



Ablesbare Höchstaufladung bestrahlter Stoffe bei verschiedenen Auffängern

a) Zwei verschiedene Metalle (1) und (2) gegenüber dem gleichen Auffänger (4). Die Gerade endigt für verschiedene Stoffe jeweils bei deren Grenzwellenlänge (Pfeile!). Die beobachtete Aufladung nimmt erst bei solchen Frequenzen positive Werte an, die größer sind als die Grenzfrequenz des *Auffängers*

b) Das gleiche Metall (1) gegenüber zwei verschiedenen Auffängern (3) und (4). Die abgelesenen Höchstaufladungen unterscheiden sich um die Kontaktpotentialdifferenz der Auffänger

Fig. 4

auch beim Bestrahlen des veränderlichen Stoffes erhalten, wenn man, wie A. Goetz[1]), die langwellige Grenze durch Ausbutemessungen (bei beschleunigender Spannung) bestimmt.

Läßt sich also eine Änderung der scheinbaren Höchstenergie bei der Umwandlung des Auffängers nicht nachweisen, so muß daraus auf Konstanz des Kontaktpotentials und damit auch der Austrittsarbeit und langwelligen Grenze geschlossen werden.

---

1) A. Goetz, Ztschr. f. Phys. **53**. S. 494. 1929.

Besonderheiten gewisser Halbleiteroberflächen: Besondere Versuche, die durch Erfahrungen im Verlauf der vorliegenden Arbeit veranlaßt wurden, zeigen, daß beispielsweise Ag_2S und CuO trotz genügender Leitfähigkeit auftreffende Elektronen an ihrer Oberfläche längere Zeit festzuhalten vermögen, und ebenso bei Elektronenabgabe viele Minuten vergehen können, bis die entstehende positive Ladung aus dem Innern neutralisiert ist.

Im einzelnen lassen sich darüber folgende vorläufige Angaben machen. Die Aufladung der Oberfläche ist am sichersten durch die Änderung des scheinbaren Kontaktpotentials zu verfolgen; deshalb wurden solche Messungen nach dem Thomsonschen Verfahren angestellt und dabei fast ausschließlich in gutem Vakuum gearbeitet. Nach kurzer Beschießung mit Glühelektronen betrug das scheinbare KP einer Ag_2S- oder CuO-Platte gegen Cu über -4 Volt; es sank zuerst rasch, dann immer langsamer mit der Zeit und betrug nach einer halben Stunde noch einige Zehntel Volt negativ. Belichtung der Platte mit ultraviolettem Licht (unzerlegte Hg-Lampe) bei elektronenbeschleunigender Spannung bringt das KP durch Abgabe lichtelektrischer Elektronen von negativen Werten über Null hinaus bis zu positiven Werten von einigen Zehntel Volt. Stark positive Werte können außerdem erhalten werden, wenn nach der Beschießung mit Elektronen positive Ionen zugegen sind. Die zeitliche Abnahme der Ladungen nach Elektronenbeschießung läßt sich auch direkt elektrometrisch verfolgen; auf diese Weise lassen sich die Verhältnisse in der ersten Minute untersuchen, wo Messungen des KP, die eine gewisse Zeit erfordern, nicht ausführbar sind.

Eine solche zeitlich veränderliche Aufladung der Halbleiterflächen kann völlig falsche Kontaktpotentiale vortäuschen und Höchstenergiemessungen empfindlich verfälschen. Eine Abhilfe ist bisher nicht gefunden.

Man darf diese Erscheinung zweifellos zur Erklärung älterer Messungen der Höchstgeschwindigkeit heranziehen, bei denen sich durchweg ein zu flacher Anstieg mit der Frequenz, also ein zu kleiner Wert für die Plancksche Konstante ergab. Messungen von Richardson und Compton[1]) lieferten z. B. Werte zwischen 3,5 und $5{,}8 \cdot 10^{-27}$ Ergsec. Damals wurde allgemein oxydiertes Cu als Auffänger verwendet, um die langwellige Grenze

1) O. W. Richardson u. K. T. Compton, Phil. Mag. (6) **24**. S. 585. 1912.

des Empfängers hinauszuschieben und dadurch den Rückstrom möglichst klein zu halten. In Zukunft dagegen wird man einen metallischen Auffänger benützen um Störungen des Kontaktpotentials zu vermeiden und wird den Einfluß des Rückstromes durch Hilfsmessungen bestimmen.

An oxydiertem Cu hat bereits Millikan Kontaktpotentiale beobachtet, die nicht der Beziehung $K_{12} = \frac{h}{e}(\nu_{02} - \nu_{01})$ entsprechen; er schreibt darüber[1]): „Die Oberfläche des CuO verhält sich wie ein Kondensator von einer wirklich unendlichen Kapazität, aber die Ladung in diesem Kondensator ändert sich mit der Zeit. Diese Aufladung des oxydierten Kupfers gibt den Anlaß zu einem ‚unechten Kontaktpotential' (spurious c. e. m. f.)"

§ 4. Meßergebnisse für die Höchstenergien

Messungen an Ag_2S: Höchstenergie in Abhängigkeit von der Frequenz: In Figg. 5—8 sind die gemessenen Höchstenergien für folgende vier Zusammenstellungen angegeben:

Sender	Ag	gegen	Ag	als	Auffänger
„	Ag	„	Ag_2S	„	„
„	Ag_2S	„	Ag_2S	„	„
„	Ag_2S	„	Ag	„	„

Die gemessenen Werte V_h sind als Ringe eingetragen. In Fig. 5 sind die Ergebnisse aus Tab. 1 dargestellt, die Kreuze bedeuten die durch Addition von ΔV (vgl. Fig. 3) verbesserten Werte V_m.

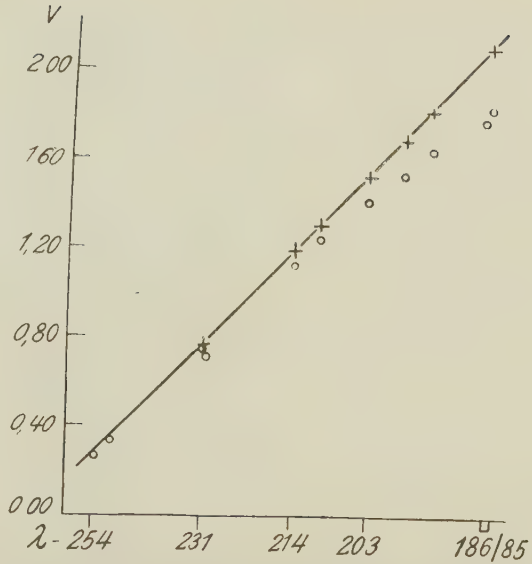
Man erkennt in allen vier Fällen einen ziemlich linearen Anstieg der Höchstenergie mit der Frequenz, jedoch ist außer bei Ag gegen Ag die Steilheit der Geraden kleiner als nach der Beziehung

$$V = \frac{h}{e}(\nu - \nu_0)$$

zu erwarten war.

Verschiedene Stichproben zeigten, daß die aus dem Rückstrom ableitbare Korrektur keineswegs ausreichte um den gegenüber der Erwartung viel zu flachen Verlauf zu erklären (z. B. war bei Ag_2S gegen Ag_2S für $\lambda = 185/6$ mμ ΔV nur 0,03 bis 0,07 Volt); deshalb wurde auf die genaue Ermittlung der Korrektur im allgemeinen verzichtet. Im Fall Ag_2S als Sender und Ag als Auffänger war der Anstieg wenigstens bei einigen Messungen relativ steil; Fig. 8 enthält zwei Beispiele dazu. Die eine (als untere gezeichnete) Beobachtung liefert eine viel steilere

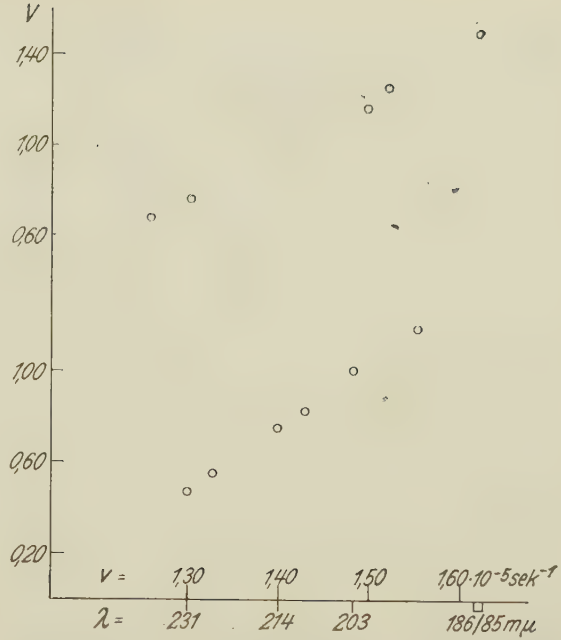
1) R. A. Millikan, Phys. Rev. (2) **18**. S. 241. 1921.



Höchstaufladung von Ag gegen Ag als Auffänger (Werte der Tab. 1). Die Neigung der gezeichneten Geraden entspricht dem wahren Wert der Planckschen Konstanten $h = 6{,}54 \cdot 10^{-27}$ Ergsec

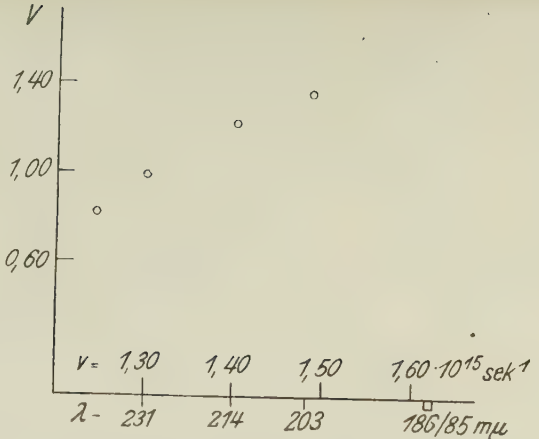
○ beobachtete Werte, + nach Anbringen der Rückstromkorrektur

Fig. 5



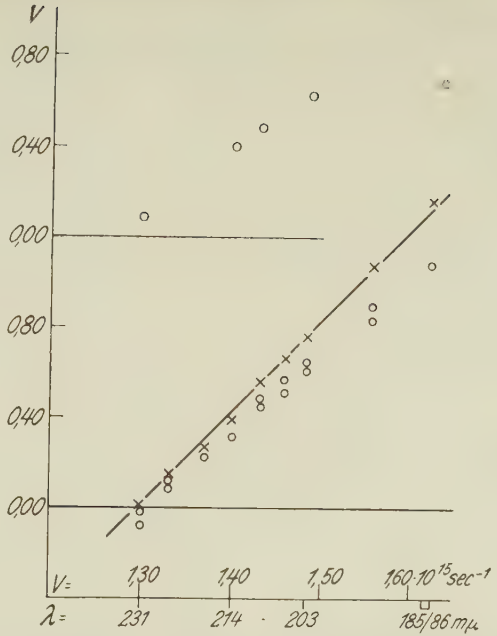
Höchstaufladung von Ag_2S gegen Ag_2S als Auffänger (2 Meßreihen). Die obere Beobachtung entspricht etwa $h \approx 3{,}5 \cdot 10^{-27}$, die untere $h \approx 4{,}5 \cdot 10^{-27}$. Die oben gezeichnete Meßreihe ist mit der Hg-Lampe aufgenommen

Fig. 6



Höchstaufladung von Ag gegen Ag_2S als Auffänger
Die Steigung entspricht $h \approx 3{,}5 \cdot 10^{-27}$

Fig. 7



Höchstaufladung von Ag_2S gegen Ag als Auffänger. (2 Meßreihen). Die obere Reihe liefert $h \approx 4{,}5 \cdot 10^{-27}$, die untere bei Verwendung der direkt beobachteten Werte (durch Ringe bezeichnet) $h \approx 5{,}5 \cdot 10^{-27}$. Addiert man die an Ag gegen Ag bestimmte Rückstromkorrektur, so kommt man auf die durch Kreuze bezeichneten Punkte. Die ausgezogene Gerade entspricht dem wahren Wert der Planckschen Konstanten $6{,}54 \cdot 10^{-27}$

Fig. 8 (vgl. rechts)

Gerade als die andere (obere). Leider ist gerade bei den Beobachtungen, die den steilsten Anstieg liefern, nicht gleichzeitig das zugehörige ΔV bestimmt. Addiert man versuchsweise in diesem Fall die bei Ag gegen Ag bestimmten ΔV, so ergeben sich die durch Querkreuze bezeichneten Punkte. Die durch sie gezeichnete Gerade besitzt eine dem wahren Wert der Planckschen Konstanten entsprechende Neigung. Man darf mit ziemlicher Sicherheit vermuten, daß die angebrachte Korrektur keinesfalls zu groß ist, denn die Ausbeute am Empfänger ist die gleiche wie im Fall Ag gegen Ag, die am Sender aber kleiner, so daß der Einfluß des Rückstromes eher noch etwas größer ist. Es kann daher für diesen Fall als erwiesen gelten, daß auch bei Ag_2S die Einsteinsche Beziehung $V = \frac{h}{e}(\nu - \nu_0)$ erfüllt ist. In den übrigen Fällen war die Steilheit zwar kleiner, etwa entsprechend einem Wert der Planckschen Konstanten von 3,5 bis $5{,}5 \cdot 10^{-27}$, es besteht aber kein Anlaß, hierin eine grundsätzliche Abweichung im lichtelektrischen Verhalten der Halbleiter zu sehen, vielmehr erscheint einleuchtend, daß die Ursache in der oben besprochenen Aufladung der Halbleiteroberfläche zu suchen ist. Besonders der Versuch, bei dem Ag_2S nur als *Auffänger* dient (Fig. 7), beweist, daß die Abweichung vom erwarteten Anstieg ihre Ursache *nicht* im *Auslösungsvorgang*, sondern in den Besonderheiten der Auffängersubstanz hat.

Die Austrittsarbeit am Ag_2S: Im Hinblick auf die vorgenannte Schwierigkeit müssen wir zunächst darauf verzichten, einen bestimmten Wert für λ_0 aus unseren Messungen zu entnehmen, glauben aber, daß ebenso wie bei Metallen ein solcher für eine definierte Oberfläche wirklich besteht.

R. Suhrmann[1]) vertritt zwar die Auffassung, daß die Energieverteilung der Elektronen gegen die Höchstenergie asymptotisch ausläuft; seiner Meinung nach müßten sich also bei jeder Steigerung der Meßgenauigkeit höhere Werte für die Höchstenergie, d. h. eine Parallelverschiebung der Höchstaufladungsgeraden und damit eine Verschiebung der langwelligen Grenze ergeben. Suhrmann führt dafür besonders an, daß bei sehr großer Empfindlichkeit der Meßanordnung Elektronenabgabe noch bei Wellenlängen beobachtet werden kann, die bei geringerer Empfindlichkeit noch jenseits der langwelligen Grenze zu liegen scheinen.

1) R. Suhrmann, Ann. d. Phys. [4] **67**. S. 67. 1922.

Abweichend von seiner Auffassung läßt sich diese Tatsache auch erklären durch die sehr starke Abnahme der Ausbeute gegen die langwellige Grenze hin. Die Messungen von Lukirsky und Prileżaev und von Teichmann (von diesem nicht in dieser Hinsicht ausgewertet) stimmen mit meinen eigenen Beobachtungen an Ag und Ag_2S darin überein, daß die Energieverteilung in der Nähe der Höchstenergie linear abfällt, die Stromstärke (i_w in § 3) also parabolisch verläuft. Daraus folgt aber, daß kein asymptotischer Verlauf vorliegt, sondern daß es eine obere Grenze — eben die Höchstenergie — tatsächlich geben muß. Außerdem zeigen die besonders sorgfältigen Messungen von A. Goetz[1]), daß bei genügender Ladungsempfindlichkeit des Elektrometers ein steiles Absinken der Ausbeute ganz kurz vor der langwelligen Grenze beobachtbar wird.

Zur Entscheidung dieser Frage wäre es erforderlich, an der nämlichen Oberfläche nahe bei λ_0 gleichzeitig Höchstenergie und Ausbeuteverlauf zu messen.

Genauere Messungen an Ag_2S scheitern daran, ein definiertes Kontaktpotential zu bekommen. Es ist bekannt, daß sich dieses selbst zwischen reinen Metalloberflächen dauernd ändert. Bei meinen Messungen schwankte die Aufladung von Silber gegen Silberauffänger in wenigen Stunden um etwa 0,5 Volt bei fortdauerndem Pumpen. Wie Mönch[2]) gefunden hat, läßt sich eine solche Änderung auch an Metallen selbst durch bestes Hochvakuum nicht ausschließen.[3]) Wahrscheinlich handelt es sich bei diesen Erscheinungen nicht um grundsätzliche Dinge.

Die Schaffung einer besser bestimmten Oberfläche durch Ausglühen geht bei unseren Halbleitern nicht an. Es ist auch bei Metallen keineswegs sicher, daß durch Glühen in jedem Fall reinere Metalloberflächen erhalten werden und nicht vielleicht Beimengungen an die Oberfläche treten.

Wie vorn näher ausgeführt ist, wird das gemessene Haltepotential V_h der bestrahlten Schicht bei Metallen nur durch die langwellige Grenze des *Auffängers* beeinflußt. Hat der Auffänger eine kürzere Grenzwellenlänge, so ist V_h klein, hat es eine längere,

---

1) A. Goetz, Ztschr. f. Phys. **53.** S. 494. 1929.

2) G. Mönch, Ztschr. f. Phys. **47.** S. 522. 1928.

3) Wenn man die Umständlichkeit nicht fürchtet, kann man bei metallischen Oberflächen das Kontaktpotential natürlich zu jeder Beobachtung immer von neuem bestimmen.

so ist V_h hoch. Millikan maß z. B. an Na gegen einen unempfindlicheren Auffänger für $\lambda = 546$ mμ eine Höchstaufladung von $-2{,}05$ Volt, bei Na als Auffänger wäre sie positiv gewesen. Wir wollen die Höchstaufladungen für die nämliche Wellenlänge in den verschiedenen hier untersuchten Fällen vergleichen. Für $\lambda = 214$ mμ ergab sich (ohne Abzug oder Addition von Kontaktpotentialunterschieden):

a) an Ag gegen Ag als Auffänger 0,80—1,30 Volt
b) an Ag_2S gegen Ag als Auffänger 0,13—0,55 „
c) an Ag gegen Ag_2S als Auffänger 1,20—1,30 „
d) an Ag_2S gegen Ag_2S als Auffänger 0,50—0,88 „ .

Zu a: Würde man annehmen, daß die innere (massive) Ag-Kugel und die äußere durch Glasversilberung hergestellte Ag-Schicht keinen Kontaktpotentialunterschied besitzen, so wäre bei einer langwelligen Grenze des Senders und Auffängers von 272 mμ für $\lambda = 214$ mμ eine Aufladung auf 1,23 Volt zu erwarten; dagegen ergäbe sich 0,82 Volt, wenn die langwellige Grenze der äußeren Kugel 250 mμ wäre.

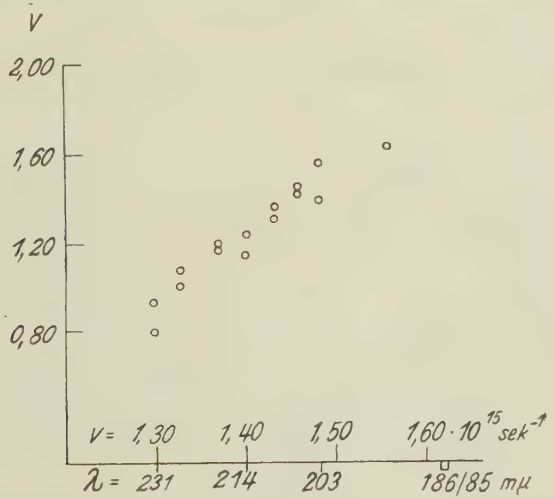
Zu b: Weil hier gegen den nämlichen Empfänger gemessen wurde, wäre die gleiche Aufladung zu erwarten, weil der Unterschied im Kontaktpotential und in der Elektronenenergie sich bekanntlich aufhebt, zum mindesten bei Metallen. Das Abweichen von der Erwartung zeigt, daß durch die Abspaltung von Elektronen auf der Ag_2S-Kugel positive Ladungen entstehen, die trotz der weitaus hinreichenden Leitfähigkeit nicht rasch neutralisiert werden.

Zu c: Der geringe Schwankungsbereich rührt davon her, daß weniger zahlreiche Messungen vorliegen. Man findet keinen großen Unterschied gegenüber den Aufladungswerten unter a; die Erniedrigung des Aufladungswertes infolge der Kontaktpotentialänderung wird aufgehoben durch positive Ladungen, die durch Elektronenabgabe (Streulicht) auf der Ag_2S-Kugel entsteht.

Zu d: Der Vergleich von a mit b und der von c mit d zeigt die gleichartige positive Aufladung der inneren Ag_2S-Kugel infolge Elektronenabgabe in beiden Fällen. Der Vergleich von b mit d zeigt, daß Ag_2S auch als Auffänger infolge Streulichtes positive Ladungen auf seiner Oberfläche trägt.

Aus den Zahlen ist ersichtlich, daß eine genaue Bestätigung der Beziehung $V = \frac{h}{e}(\nu - \nu_0)$ erst möglich ist, wenn die Gesetzmäßigkeiten der Oberflächenbeladung quantitativ bekannt sind. Ähnliche Messungen wurden daher nur mehr an AgJ unternommen.

Messungen an AgJ: Die Messungen wurden nach den Erfahrungen mit Ag_2S nur mit der Zusammenstellung AgJ gegen Ag als Auffänger durchgeführt. Auch bei diesem Stoff, einem



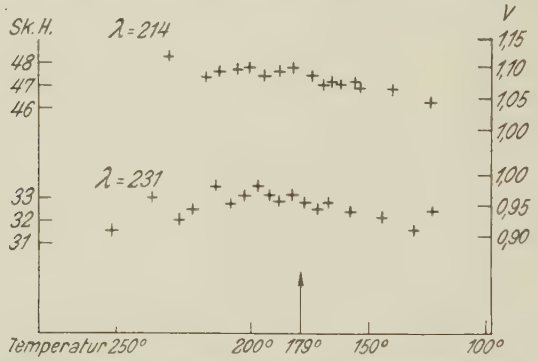
Höchstaufladung von AgJ gegen Ag als Auffänger. Es ist jeweils der höchste und niederste in der Meßreihe beobachtete Wert eingetragen. Die Steigung entspricht $h \approx 5 \cdot 10^{-27}$

Fig. 9

reinen Ionenleiter finden Oberflächenaufladungen statt. Bereits bei mehrfacher, hintereinander durchgeführter Bestimmung innerhalb einer Meßreihe ergaben sich schwankende Werte der Höchstaufladung. Fig. 9 gibt für jede Wellenlänge den höchsten und niedersten beobachteten Wert. Addiert man auch hier versuchsweise die bei Ag gegen Ag erhaltenen Rückstromwerte, so kommt man auf eine Neigung, die $h = 6{,}2 \cdot 10^{-27}$ entspricht. Weil die Ausbeute von AgJ kleiner ist als von Ag_2S, ist der Einfluß des Rückstromes sicher noch größer. Man dürfte daher zweifellos noch etwas größere Werte für die Rückstromkorrektur

annehmen und fände dann auch hier — an einem reinen Elektrolyten — die Einsteinsche Beziehung erfüllt.

Temperaturabhängige Messungen: Wie vorne ausgeführt wurde, kann sich eine Änderung der Austrittsarbeit nur geltend machen, wenn der sich ändernde Stoff den Auffänger bildet. Fig. 10 zeigt das Ergebnis solcher Messungen. Innerhalb der Genauigkeit ist darnach keine Änderung der Austrittsarbeit von Ag_2S am Umwandlungspunkt zu beobachten. Falls das mehrfach erwähnte besondere Verhalten von Halbleiteroberflächen



Höchstaufladung von Ag gegen Ag_2S als Auffänger mit abnehmender Temperatur. Am Umwandlungspunkt des Ag_2S (179°) ist kein Sprung des Kontaktpotentials zwischen Ag_2S und Ag zu beobachten (Ordinate mit versetztem Nullpunkt)

Fig. 10

in diesem Fall die Sicherheit der Messung nicht beeinträchtigt, kann man auf die Verschiedenheit gegenüber Sn hinweisen, wo Messungen von A. Goetz[1]) einen Sprung in der Austrittsarbeit infolge von Umwandlungserscheinungen erwiesen haben.

Auf Bestimmung der Höchstgeschwindigkeit an anderen Stoffen wurde verzichtet, da die Störungen durch Oberflächenaufladungen zunächst eine genauere Bestätigung der Beziehung $e\,V = h\,(\nu - \nu_0)$ ausschließen und ernsthafte Zweifel gegen ihre Gültigkeit auch für diese Stoffe nicht erhoben werden.

§ 5. Versuchsanordnung und Meßverfahren für die spektrale Verteilung

Die *Versuchsanordnung* unterschied sich von der bei den Messungen der Höchstgeschwindigkeit verwendeten nur durch

1) A. Goetz, Ztschr. f. Phys. **53**. S. 494. 1929.

das Versuchsgefäß. Beim größeren Teil der Beobachtungen wurde das in Fig. 1b dargestellte Gefäß verwendet; die zu belichtende Platte P trägt die verschiedenen Substanzen und ist leicht auswechselbar. In dieser Anordnung erhält man die Ausbeute auf auffallende Energie. Um CuO-, Cu_2O- und Cu-Oberflächen zu erhalten, wurden Platten aus Elektrolytkupfer im elektrischen Ofen unter Luftzutritt rund 12 Std. auf 950° erhitzt. Die Oberfläche bestand dann aus CuO; die Platten wurden unverändert eingesetzt. Nach der Messung ließ sich durch Behandlung mit Schmirgelpapier das darunter befindliche Cu_2O freilegen, das dann zum nächsten Versuch diente. Zum Schluß wurden auch am darunterliegenden Kupfer Vergleichsmessungen ausgeführt.

Fuchsin[1]) und Cyanin[2]) wurden durch Eindampfen einer alkoholischen Lösung als dicker Überzug auf eine Metallplatte (Zn) gebracht.

Die Schichten der Silberhalogenide sind durch Einwirken der Halogendämpfe bei erhöhter Temperatur auf (handelsübliches 1000-feines) Silber im Dunkeln oder bei Rotlicht erhalten worden; sie wurden zunächst vor Licht geschützt.

Bei einigen Versuchen wurde auch das Gefäß der Fig. 1a verwendet; das Licht fiel dabei nur auf die äußere Kugel; in diesem Fall wird die gesamte einfallende Energie auch absorbiert (Form des schwarzen Körpers; Ausbeute auf absorbierte Energie).

Der Spannungsunterschied zwischen der bestrahlten Oberfläche und dem Auffänger wurde in beiden Anordnungen stets so hoch gewählt, daß Sättigungsstrom vorhanden war.

Meßverfahren: Die Messung der absoluten Energie des Lichtes, die für die Bestimmung der Ausbeute erforderlich ist, geschah mit einer Mikrothermosäule von Kipp & Sohn, Delft, in Verbindung mit verschiedenen Galvanometern. Die beiden hauptsächlich verwendeten Anordnungen hatten eine Empfindlichkeit von $5{,}8 \cdot 10^{-8} \frac{\text{kal}}{\text{sek} \cdot \text{Skt.}}$ (Endausschlag) und $20{,}6 \cdot 10^{-8}$ kal/Skt. (Stoßausschlag). Geeicht wurde mit der Hefnerlampe.

Besonders einfach wäre die Messung, wenn man z. B. mit einer Schlittenverschiebung Thermosäule und Versuchsgefäß abwechselnd in den Strahlengang bringen oder einen bestimmten

---

1) Technisches Fuchsin.

2) Cyanin, Roß puriss. von Merck.

Bruchteil des Lichtes auf die Thermosäule abzweigen könnte. Diese Möglichkeit kann jedoch in unserem Fall aus zwei Gründen nicht ausgenützt werden. Einerseits reichte bei den kürzesten Wellenlängen (infolge der beträchtlichen Absorption unserer Quarzoptik) die Intensität nicht mehr aus, um sicher zu messen, andererseits ist es wegen der schon über kurze Zeiten außerordentlich schwankenden Lichtintensität des Funkens erforderlich, daß die in das Versuchsgefäß einfallende Lichtmenge bzw. ein abreflektierter bekannter Bruchteil vollkommen gleichzeitig gemessen wird. Aus beiden Gründen wurde der Umweg über eine Cd-Zelle gewählt, die mit der Thermosäule absolut geeicht wurde. Die Einzelheiten sind unten angegeben.

Die Kapazität wurde in bekannter Weise durch Ladungsteilung bestimmt. Sie betrug $4{,}5 \cdot 10^{-12}$ F und $51{,}1 \cdot 10^{-12}$ F bei dem Gefäß der Fig. 1a samt Elektrometer und Drehkondensator (Min. und Max.) und 36, $3 \cdot 10^{-12}$ F für das beim Gefäß der Fig. 1a verwendete System.

Bei den Messungen ist die Absorption des Quarzfensters rechnerisch berücksichtigt, nicht aber der Reflexionsverlust der im Sichtbaren „schwarzen" Thermosäule.

Lichtmessung mit der Cd-Zelle: Die selbst hergestellte Cd-Zelle stand stets unter einer Triebspannung von 293 Volt (aus einer kleinen Batterie von kleinen Cu-Zn-Elementen). Leider hatte die Zelle infolge der Siegellackkittung des Quarzfensters kein Hochvakuum, so daß nicht bei Sättigung gemessen werden konnte. Wegen des langsam zunehmenden Gasdrucks änderten sich die Ströme für gleiche einfallende Lichtstärke bei gleicher Wellenlänge stetig mit der Zeit; die spektrale Verteilung (Verhältniswerte) blieb jedoch über viele Monate merklich unverändert.

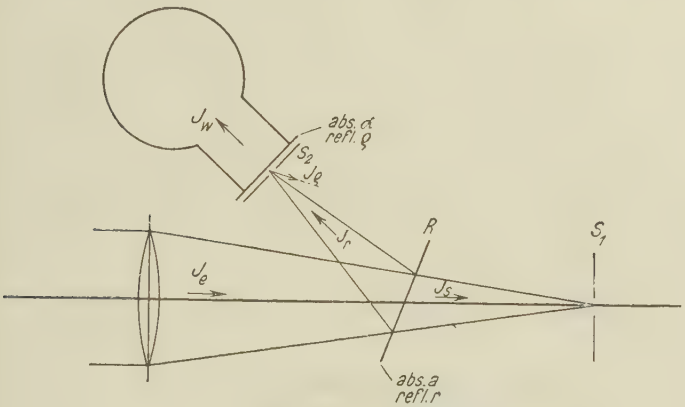
In bekannter, jedoch verbesserter Weise wurde folgendermaßen gemessen: Vor dem letzten Spalt S_1 (vgl. Fig. 11) ist eine Quarzplatte so aufgestellt, daß sie den von ihr reflektierten Lichtbruchteil schräg nach oben zurückwirft. Dort befindet sich die Cd-Zelle mit einem Spalt S_2 vor ihrer Verschlußplatte, der ebenso breit ist wie S_1. Die beiden Spalte S_1 und S_2 entsprechen sich optisch.

Die Aufladung der Zelle[1]) in dieser Anordnung ist für jede

1) Die Cd-Zelle war über Schutzrohrleitungen mit einem Kondensator und einem Einfadenelektrometer (konstant gehaltene Gesamtkapazität rd. $6 \cdot 10^{-10}$ F.) verbunden.

Wellenlänge eindeutig bestimmt durch die auf die Platte und daher auch die durch den Spalt S_1, also in das Versuchsgefäß fallende Lichtmenge. Mit einer bei S_1 aufgestellten Thermosäule läßt sich also die Zelle auf die durch S_1 fallende Energie absolut eichen. Einfache Umrechnungen führen auf die Angabe in Kalorien. Die Eichung wurde von Zeit zu Zeit wiederholt.

Bei den einzelnen Messungen wurde das Licht so lange freigegeben, bis das an die Zelle angeschlossene System eine bestimmte Aufladung erreicht hatte und die Aufladung dieses



Aufstellung der Cd-Zelle

Fig. 11

Systems und die des Versuchsgefäßes an den beiden zugehörigen Elektrometern abgelesen werden konnte.

Einfluß der Quarzabsorption: Da die Messungen bis in das Gebiet unter 210 mμ, wo die Absorption unseres Quarzes schon beträchtlich war, ausgedehnt wurde und zur Ermöglichung einer Extrapolation ist es nützlich, sich über die Verteilung des Lichtes auf Cd-Zelle und Versuchsgefäß in der Anordnung der Fig. 11 Klarheit zu verschaffen.

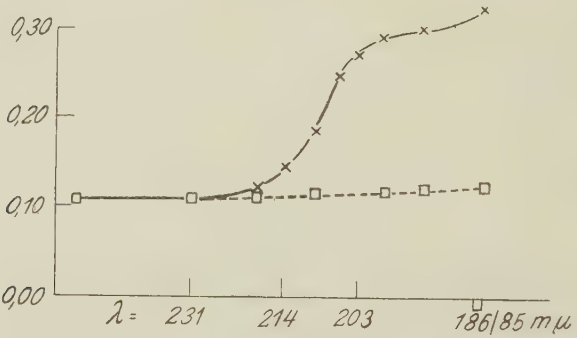
Das Verhältnis der beiden Lichtmengen läßt sich berechnen, sobald alle reflektierten (r, ϱ) und absorbierten Bruchteile (a, α) bekannt sind, diese wurden daher bestimmt.

Es gelten dann folgende Gleichungen:

$$J_S = J_e \cdot (1 - r)(1 - \alpha)$$
$$J_r = J_e \cdot r$$
$$J_w = J_r \cdot (1 - \varrho)(1 - \alpha)$$

also $$\frac{J_w}{J_S} = \frac{r\,(1 - \varrho)(1 - \alpha)}{(1 - r)(1 - \alpha)}.$$

Das ist derjenige Bruchteil der auf die Thermosäule treffenden Energie, welcher in die Zelle fällt. Wenn zufällig Reflexionsplatte R und Verschlußplatte der Cd-Zelle gleich absorbieren,



Schwächung des Lichtes durch die (kristalline) Quarzverschlußplatte des Versuchsgefäßes

× **beobachtete Schwächung**

□ **Reflexionsverlust berechnet aus** $2\left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$

Der Unterschied zwischen beidem entspricht der Absorption

Fig. 12

ist das Verhältnis nahezu r, weil die senkrechte Reflexion ϱ und die schräge r bei dem geringen Reflexionswinkel noch fast gleich sind.

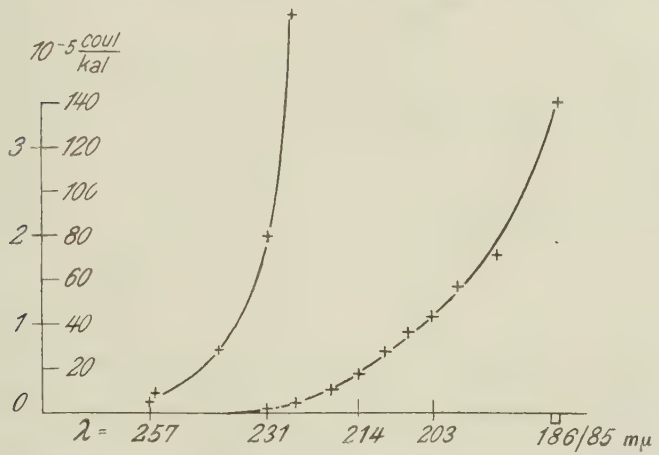
Die Absorption von Quarz unterhalb 210 mμ ist etwas durchaus Unbestimmtes. Ohne Zweifel ist reiner Quarz bis weit ins Schumangebiet hinein durchlässig; im Sichtbaren nicht erkennbare äußerst geringe Verunreinigungen völlig klaren Quarzes genügen jedoch in diesem kurzwelligen Gebiet, um in 2 mm dicker Schicht schon starke Absorption zu verursachen.

Die Schwächung, die an der 2,0 mm dicken Verschlußplatte des Versuchsgefäßes bestimmt wurde, gibt Fig. 12 als Beispiel.

Bei einer anderen Platte gleicher Dicke war der Absorptionsverlust (Reflexion abgezogen) durchweg etwa halb so groß.

§ 6. Meßergebnisse (spektrale Verteilung)

Ausbeutemessungen an Schwefelsilber: Fig. 13 zeigt den Verlauf der Ausbeute.[1]) Die Messungen sind mit doppelt zerlegtem Licht und mit dem kugelförmigen Versuchsgefäß ausgeführt.



Absolute Ausbeute an Ag_2S auf absorbierte Energie bezogen (Versuchsgefäß Fig. 1a). Für die linke Kurve gilt der linke Maßstab

Fig. 13

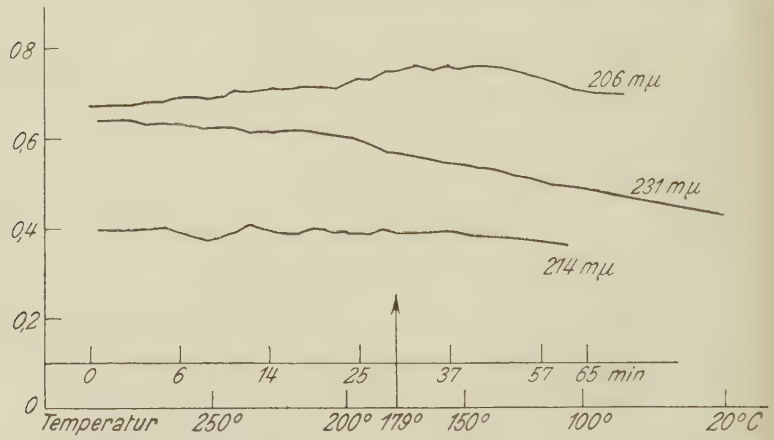
Der Einwand liegt nahe, daß die lichtelektrische Wirkung auch bei den Silberhalogeniden ganz oder teilweise von Silber herrührt, das durch Zersetzung im Licht gebildet wird. *Atomares* Silber, das als Ergebnis der quantenhaften Absorption gebildet werden kann, kommt wegen seiner hohen Ionisierungsarbeit wohl nicht als Elektronenquelle in Frage. Um *kolloidale* Ausscheidung von Silber zu erzeugen, ist nach Koch und Mitarbeitern sehr starke Bestrahlung oder längere Wartezeit nötig. Dann müßte eine merkliche zeitliche Änderung stattfinden. Von

1) Auf den Abszissen ist bei allen Figuren die Frequenz aufgetragen und die Wellenlänge nur beigeschrieben.

einer Verschiebung der langwelligen Grenze bzw. einer Erhöhung der Ausbeute durch längere Belichtung war aber nichts zu bemerken (vgl. unten).

Möglich scheint jedoch eine zeitliche Verminderung der Ausbeute zu sein. Dies wäre so zu deuten, daß ein Teil des Lichtes im ausgeschiedenen Silber absorbiert würde, also nur mehr ein kleinerer Bruchteil auf das unzersetzte Salz wirkte.

Temperaturabhängige Messungen der Ausbeute an Ag_2S zeigt Fig. 14 für drei Wellenlängen in relativem Maß. Die Beobachtungen sind mit langsam sinkender Temperatur ausgeführt.



Ausbeute an Ag_2S mit sinkender Temperatur. Relativwerte für $\lambda = 231$, 214, 206 mμ. (Willkürliche Einheiten.) Die Geschwindigkeit der Abkühlung ist aus den eingetragenen Zeitmarken zu ersehen. Die Änderung der Gasbeladung verursacht gewisse Schwankungen, ein Sprung am Umwandlungspunkt ist aber nicht zu erkennen

Fig. 14

Bei hohen Temperaturen war das Vakuum manchmal unter dauerndem Pumpen nur $3 \cdot 10^{-5}$ mm Hg, während nach Absinken der Temperatur wieder Klebevakuum herrschte. Man hat in diesem Fall mit Gasabgabe durch den Siegellack trotz seiner Wasserkühlung zu rechnen. Eine gewisse Temperaturabhängigkeit ist selbstverständlich, weil sich die Gasanlagerung ändern kann. Wichtig ist jedoch, daß am *Umwandlungspunkt* kein Sprung der Ausbeute zu erkennen ist. Verzögerungserscheinungen bei der Ag_2S-Umwandlung liegen nach unveröffentlichten hiesigen Beobachtungen nicht vor.

Ausbeutemessungen an CuO, Cu_2O, Cu, Fuchsin und Cyanin und den Silberhalogeniden: Die Meßergebnisse sind in Figg. 15 bis 17 wiedergegeben. Man findet überall den üblichen Anstieg. Bei Fuchsin und Cyanin beginnt er erst bei sehr kurzen Wellenlängen. Daraus erklärt sich, daß in früherer Zeit mit Kohlebogen keine Wirkung erhalten wurde.[1])

An Fuchsin und einigen ähnlichen Farbstoffen wurden von Predwotidelew und Netchaeva[2]) in unzerlegtem Quecksilberlicht Messungen mit Schichten verschiedener Dicke ausgeführt und periodische Änderungen gefunden. Die Verfasser haben geglaubt, eine quantitative Deutung auf Grund der Annahme geben zu können, daß für die gefundene Erscheinung die Wellenlängen $\lambda = 690, 405, 365$ mμ verantwortlich zu machen sind. Unsere Ausbeutekurven zeigen aber, daß die beobachtete lichtelektrische Wirkung fast ausschließlich von den Linien der Hg-Lampe bei 200—185 mμ verursacht wird und daß Linien über 260 mμ oder gar über 360 mμ überhaupt keine Elektronen auszulösen vermögen wie das bereits qualitativ von Gudden angegeben wurde.[3]) Die von Hlučka[4]) und Akulov[5]) vorgeschlagene Deutung der genannten Messungen, die auch eine Wirkung der Linien um 400 mμ annimmt und quantitativ bestätigt schien, kann ebenfalls nicht aufrechterhalten werden.

Bei den *Silberhalogeniden* geschah die erste Belichtung durch Glimmer als Filter mit der unzerlegten Hg-Lampe[6]) Bereits vom ersten Augenblick der Belichtung an wurde beobachtet und dadurch geprüft, ob vielleicht durch Silberausscheidung eine Verschiebung der langwelligen Grenze und eine Zunahme der Ausbeute eintrete. Eine Erhöhung der lichtelektrischen Wirkung des Hg-Lichtes mit der Zeit konnte (innerhalb etwa 10 Min.) aber *nicht* festgestellt werden. Versuche mit unzerlegtem Hg-Licht wurden auch an Ag_2S ausgeführt.

---

1) O. Knoblauch, Ztschr. f. phys. Chem. **29.** S. 533. 1899.

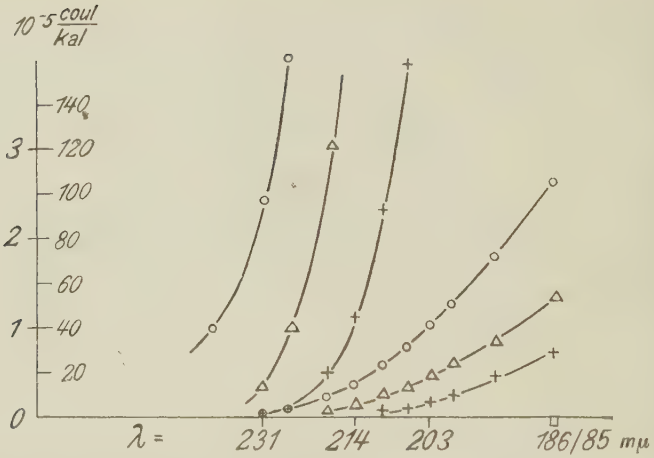
2) A. Predwotidelew u. N. Netchaeva, Ztschr. f. Phys. **29.** S. 332. 1924.

3) B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen (Struktur der Materie Bd. 8.) S. 113. Springer 1928,

4) F. Hlučka, Ztschr. f. Phys. **38.** S. 589. 1926.

5) N. Akulov, Ztschr. f. Phys. **41.** S. 920. 1927.

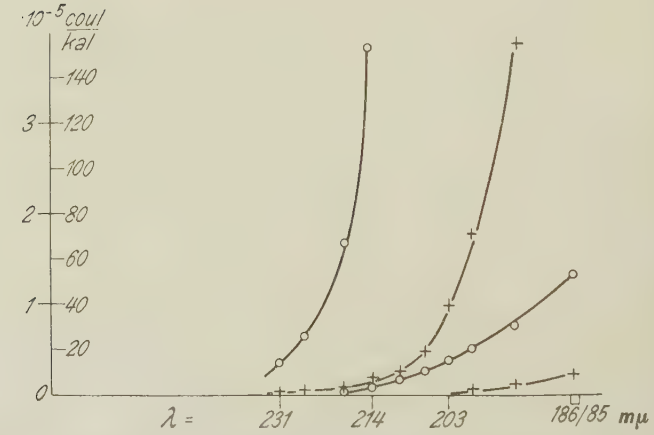
6) Bei diesen Versuchen betrug die Kapazität durch Weglassen einer Zwischenleitung nur $\sim 8 \cdot 10^{-12}$ F.



Absolute Ausbeute an CuO, Cu_2O, Cu auf auffallende Energie bezogen (Versuchsgefäß Fig. 1b)

Es gilt ○ für Cu, △ für Cu_2O, + für CuO
Für die linken 3 Kurven gilt der linke Maßstab

Fig. 15



Absolute Ausbeute an Fuchsin und Cyanin (auf auffallende Energie)

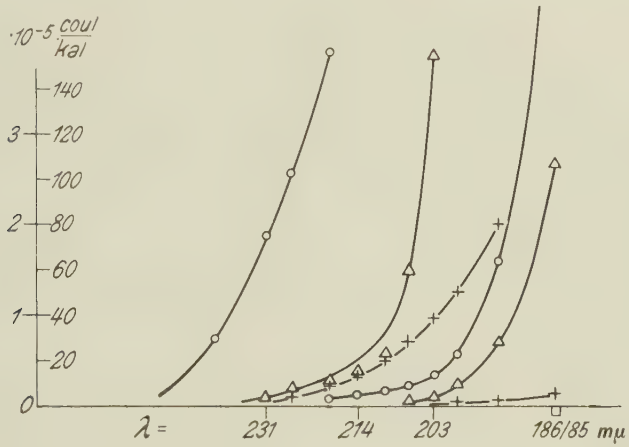
Es gilt ○ für Cyanin und + für Fuchsin
Für die linken 2 Kurven gilt der linke Maßstab

Fig. 16

Die Beobachtungen hinter Glimmer und Uviolglas als Filter zeigten ferner, daß die Ag-Halogenide und Ag_2S keinesfalls über 300 mμ hinaus äußere lichtelektrische Wirkung aufweisen. Im einzelnen wurde gefunden, daß

Ag_2S und AgJ hinter Glimmer keine, hinter Uviolglas schwache
AgBr „ „ „ „ „ eben noch nachweisbare
AgCl „ „ „ „ „ keine

Wirkung zeigte. Der Glimmer war ab 275 mμ, das Uviolglas ab 245 mμ völlig undurchlässig.



Ausbeute an AgJ, AgBr, AgCl (auf auffallende Energie)
Es gilt ○ für AgJ, △ für AgBr, + für AgCl
Für die linken 3 Kurven gilt der linke Maßstab

Fig. 17

Diese Ergebnisse stehen in Widerspruch mit jüngst erschienenen relativen Ausbeutemessungen von Krüger und Ball[1]), die eine Ausdehnung der äußeren lichtelektrischen Wirkung bei Ag_2S und AgJ bis 405 mμ, bei AgBr bis 334 mμ bei AgCl bis 312 mμ fanden. Vorsichtige Schätzung der Lichtintensitäten, der Kapazitäten usw. ergibt, daß die Empfindlichkeit (auf gleiche auffallende Energie bezogen) bei meinen Messungen sicher nicht kleiner war als bei Krüger und Ball.

1) F. Krüger u. A. Ball, Ztschr. f. Phys. **55**. S. 28. 1929.

Die Verschiedenheit des Ergebnisses rührt unseres Erachtens davon her, daß von diesen Forschern nur mit *einfacher* Zerlegung des Lichtes *ohne* Verbindung mit Filtern gearbeitet wurde. Kurzwelliges Streulicht ist daher nicht sicher vermieden; das ist aber im Gebiet kleiner Ausbeuten unbedingt erforderlich, um so mehr als an den Silberhalogeniden die Ausbeute um 200 mμ (letzte Linien der Hg-Lampe) groß wird.

Mit den mitgeteilten Befunden stimmen dagegen Messungen von Toy, Edgerton und Vick[1]) überein, nach denen hinter „Vitaglas" von einer Durchlässigkeit bis 280 mμ an den drei Silberhalogeniden keine Elektronenauslösung eintritt.

§ 7. Schlußbemerkungen

Möglichkeit photochemischer Umsetzungen: Da viele Verbindungen durch kurzwelliges Licht zersetzt werden, können Messungen im Ultraviolett durch mögliche photochemische Umsetzungen gestört werden. Man kann daher bezweifeln, ob Ausbeutemessungen an lichtempfindlichen Stoffen mehr als qualitative Bedeutung haben.

Im Verlauf meiner Versuche bin ich jedoch zu der Ansicht gekommen, daß eine vielleicht wirklich vorhandene Änderung keinesfalls groß ist. Bei den Ag-Halogeniden, deren Lichtempfindlichkeit bis ins Sichtbare reicht, möchte man erwarten, daß die langwellige Grenze durch Silberausscheidung während der Belichtung ins langwellige Ultraviolett rückt. Meine Beobachtungen an frischen und alten Schichten lassen von einer solchen Veränderung nichts erkennen. Im Gegenteil zeigten im Dunkeln hergestellte Schichten sowohl im ersten Augenblick der Belichtung mit unzerlegtem Hg-Licht durch Glimmer oder Uviolglasfilter, als auch nach Belichtungszeit keine Zunahme der Wirkung oder überhaupt keine Wirkung. Die Beobachtung mit Filter ist besonders beweisend, weil bei diesem Vorgehen die Wellenlängen über rund 275 und 245 mμ (Durchlässigkeitsgrenze der Filter) mit sehr starker Intensität auf die bestrahlte Schicht wirken, so daß eine entstehende Silberoberfläche sich sofort durch starke Elektronenabgabe bemerkbar gemacht hätte. Es scheint, daß die manchmal an einer Verfärbung erkennbare Ag-Ausscheidung hauptsächlich im Innern erfolgt.

---

1) F. C. Toy, H. A. Edgerton u. J. O. C. Vick, Phil. Mag. **3**. S. 482. 1927.

Eine Störung der Ausbeutemessungen durch die Aufladung der Oberfläche (gemäß § 3) nehmen wir nicht an, weil Sättigung erzielt werden konnte.

Es kann nicht behauptet werden, daß sich bei meinen Messungen wirkliche Materialkonstanten ergeben haben. Selbst bei Metallen konnte man bisher lediglich den Zusammenhang der Ausbeute mit der Vorbehandlung (Entgasung) in vielen Fällen ziemlich festlegen, nicht aber einwandfrei bis zu Materialkonstanten vordringen. Theoretische Deutungen müssen daher mit aller Vorsicht diesen heute leider bestehenden Unsicherheiten Rechnung tragen.

Nach Abschluß der Arbeit erschien eine Untersuchung von J. Werner[1]) über das photoelektrische Verhalten von Salzen. Der Verf. findet im unzerlegten Hg-Licht bei einigen praktisch isolierenden Salzen ein Nachlassen der lichtelektrischen Wirkung mit der Zeit, die als Folge einer Verarmung der Oberfläche an Elektronen gedeutet wird. Ob Änderungen der Ausbeute oder eine Verschiebung der langwelligen Grenze vorliegt, kann aus seinen Versuchen nicht entnommen werden. Bei meinen Versuchen, die keine Dauerbelichtung im unzerlegten Licht umfassen, waren vergleichbare Erscheinungen nicht zu beobachten.

Zusammenfassung

1. An Ag_2S-Oberflächen macht sich die $\alpha \rightarrow \beta$-Umwandlung bei 179° (Übergang von elektrolytischer zu gemischter Leitung) in der lichtelektrischen Ausbeute nicht bemerkbar.

2. Am β-Ag_2S und AgJ wird näherungsweise lineare Abhängigkeit der Höchstenergie von der Frequenz entsprechend der Beziehung $V_m = \frac{h}{e}(\nu - \nu_0)$ beobachtet. Die errechneten h-Werte liegen teilweise zu niedrig; als Ursache wird eine qualitativ festgestellte Aufladung der Halbleiteroberflächen erkannt.

3. Bedingungen und Korrekturen für eine fehlerfreie Messung der Höchstenergien werden besprochen.

4. An Ag_2S, AgJ, AgBr, AgCl, CuO, Cu_2O, Cu, Fuchsin und Cyanin wird die spektrale Verteilung der lichtelektrischen Ausbeute für auffallende Energie bis herab zur Wellenlänge 185 mμ ermittelt. Vgl. Figg. 13, 15, 16, 17.

1) J. Werner, Ztschr. f. Phys. 57. S. 192. 1929.

5. Die Gesamtheit dieser an Elektronenleitern, elektrolytischen und gemischten Leitern durchgeführten Messungen zeigt hinsichtlich der langwelligen Grenze, der relativen spektralen Verteilung oder der absoluten Ausbeute nur Unterschiede, die sogar von einem einzigen Metall, etwa Pt, bei Verschiedenheit der Vorbehandlung überschritten werden.[1]) Diese sowie die unter 1. und 2. genannten Tatsachen führen zu dem Schluß, daß die äußere lichtelektrische Wirkung vom Leitungscharakter unabhängig ist.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität Erlangen ausgeführt.

Hrn. Prof. Dr. B. Gudden bin ich für die Anregung zu dieser Untersuchung, für wertvolle Ratschläge und die stete Hilfsbereitschaft zu herzlichem Dank verpflichtet.

Der Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft und ihrem Elektrophysikausschuß haben wir für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung herzlich zu danken.

1) Die Grenzwellenlänge von Pt ist z. B. nach Lukirsky und Prileżaev (Ztschr. f. Phys. **49.** S. 236. 1928) 302 mμ, nach Werner (Upsala Univ. Arsskr. 1914) 285 mμ, nach Du Bridge (Proc. Nat. Amer. **12.** S. 162. 1926) 191 mμ, nach Tucker (Phys. Rev. **22.** S. 574. 1923) 185 mμ.

Lebenslauf

Ich, Rudolf (Rolf) Fleischmann, wurde geboren am 1. Mai 1903 in Erlangen als Sohn des Universitätsprofessors Dr. Albert Fleischmann und seiner Gemahlin Franziska geborenen Kiefl. Ich bin staatsangehörig in Bayern.

Im Herbst 1913 trat ich aus der 4. Klasse der Volksschule in das Humanistische Gymnasium Erlangen ein, das ich an Ostern 1922 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Dann studierte ich 8 Semester Mathematik und Physik an den Universitäten Erlangen und München. Im Frühjahr 1926 legte ich den ersten Abschnitt der bayerischen Staatsprüfung für das höhere Lehramt aus Mathematik und Physik ab und wurde dem Pädagogisch-didaktischen Seminar am Theresiengymnasium in München zugeteilt. Im Frühjahr 1927 bestand ich den zweiten Abschnitt der Lehramtsprüfung. Während des Schuljahrs 1927/28 leistete ich Vorbereitungsdienst an der Oberrealschule Erlangen und begann mit Vorarbeiten für die vorliegende Dissertation.